

퍼플골드를 위한 열증착법으로 제조된 Au-Al 합금 박막의 물성연구

김준환*, 송오성

서울시립대학교 신소재공학과, 서울 130-743

(2008년 8월 19일 받음, 2008년 9월 12일 수정, 2008년 9월 16일 확정)

퍼플골드는 78wt%Au-22wt%Al로 이루어진 합금으로 화학식은 AuAl₂로 표현된다. 최근 화이트골드, 핑크골드와 더불어 특유의 적자색(보라색)이 나는 유색골드의 하나로 장신구나 의장용 소재로 활용되고 있다. 퍼플골드는 Au와 Al의 중간상으로 연성과 주조성이 나쁜 특성이 있어 단조와 주조작업을 통하여 원하는 형상의 퍼플골드를 얻기 힘든 단점이 있다. 따라서 절단과 연마공정만으로 최종제품을 제작하거나 박막으로 증착하여 의장용 소재로 활용하는 것이 가능하다. 본 연구는 순수한 Au와 Al을 소오스로 각각 200nmSiO₂/Si기판에 78:22의 무게비로 증착시킨 후 열처리를 시행한 경우와, AuAl₂를 용융을 통하여 벌크형으로 얻은 후 이를 소오스로 사용하여 유리기판에 기판온도를 상온으로 유지하면서 진공증착을 통하여 표면처리를 한 경우로 나누어 실험을 진행하였다. 완성된 시편은 육안검사, 미세구조분석, 면저항분석, 색차분석, XRD 분석을 통하여 증착된 퍼플골드의 색과 두께를 위주로 한 물성을 측정하였다. 12.5nmAu/40nmAl/200nmSiO₂/Si 구조로 제작하고 열처리 한 경우 과도한 표면응집현상이 일어나면서 퍼플골드가 형성되지 않았다. AuAl₂ 소오스로부터 직접 열증착한 경우는 벌크상태와 동일한 적자색을 보였으며 퍼플골드의 의장용으로서 심미적 기능이 가능한 것으로 판단되었다.

주제어 : 퍼플골드, 유색골드, 진공열증착, 금속간화합물

I. 서론

퍼플골드는 Au-Al로 구성된 AuAl₂의 중간상으로써 적자색(보라색)이 나는 특수한 유색 금합금의 하나다. Fig. 1

에 나타난 Au-Al 이원계 상태도에서 알 수 있듯이 Al과 Au계는 Au₄Al, Au₅Al₂, Au₂Al, AuAl, AuAl₂ 등 여러 가지 중간상이 존재할 수 있으나 유독 AuAl₂만이 적자색을 띠는 특성을 가지고 있다.^{1,2)}

이러한 적자색은 그동안 장식용 소재로써 각광을 받으며 응용되었으나 중간상 특유의 난가공성 때문에 장식용 제품의 대표적인 제조법인 일반적인 주조공정으로 제품화가 어려우므로 장신구의 일부 요소로서만 채용되는 한계가 있었다.

전자산업 분야에서의 퍼플골드는 일반적인 Al 배선층과 Au 단자부분의 접합이 진행되는 경우 계면에서 여러 가지 Au-Al중간상이 형성되어³⁾ 궁극적으로 전기적 접촉저항을 저하시키므로 눈에 쉽게 띄는 AuAl₂는 퍼플플라그(purple plague)로 명명되어^{4,5)} 이 물질을 적극적으로 방지하고자 하는 노력이 계속되어왔다. 예로써 R. J. Gelsing에 의하면 두 계면사이에 전기전도도가 우수한 확산방지층을 삽입하거나 접합공정온도를 제어하여 Au-Al중간상의 생성을 방지하려는 노력이 계속되고 있다.⁶⁻⁹⁾

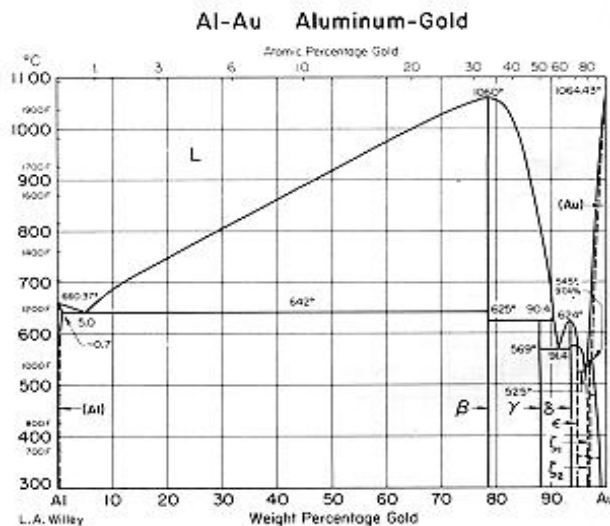


Fig. 1. Al-Au binary phase diagram

* [전자우편] b010d@uos.ac.kr

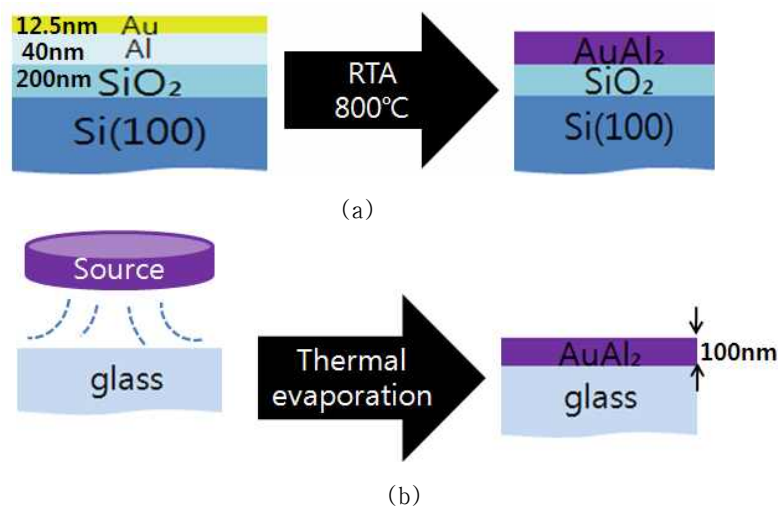


Fig. 2. Two proceses to prepare purple gold coat though (a) process I and (b) process II.

그러나 반면에 AuAl₂ 중간상의 특성을 이용하여 의장용 코팅소재로 활용한다면 우수한 표면경도에 의한 내구성과 보라색 특유의 심미적인 우수성 때문에 부가가치를 높이는 것이 가능하다. 적극적인 예로써 휴대용 전자기기인 핸드폰, MP3등의 외장재의 코팅소재로 활용되는 것이 가능하다.¹⁰⁾

본 연구에서는 유리기판을 상정한 200nmSiO₂/Si 기판 전면에 Au/Al을 각각 열 증착기로 증착하여 Au/Al/SiO₂/Si 구조를 만들고 진공 열처리하여 AuAl₂를 생성시키는 경우와 직접 AuAl₂ 소오스를 이용하여 열 증착한 경우 적자색의 AuAl₂를 얻을 수 있는지 확인하고 이들의 색과 미세구조를 중심으로 확인하여 보았다.

II. 실험방법

Fig. 2(a)와 같이 퍼플골드(AuAl₂)의 생성반응이 Al과 Au의 적층후 열처리에 의하여 가능한지 확인하기 위하여 자연 열산화막이 있는 (100)방향의 실리콘기판을 준비하여 표면에 99.9%의 알루미늄을 진공열증착법을 이용하여 40nm를 증착시킨 후 99.9%의 금을 진공열증착법을 이용하여 12.5nm를 증착시켜 12.5nmAu/40nmAl/200nmSiO₂/Si(100) 구조의 시편을 준비하였다.¹⁵⁾ 각각의 증착두께는 진공 열 증착기의 내부에 장착된 퀴츠오실레이터를 이용하여 확인하였다.¹⁶⁾ 증착된 기판은 캐속열처리기(RTA 서울진공)를 이용하여 진공 상태에서 할로겐램프를 이용하여 800°C까지 승온하여 40초

간 유지 후 진공상태에서 로냉시켜 시편을 준비하였다. 이렇게 진행한 공정을 이후 공정 I 이라 명명하였다.

Fig. 2(b)와 같은 공정으로 퍼플골드를 제작하기 위해 (이후 공정 II 라고 명명함) 퍼플골드 소오스를 제작하기 위하여 그레놀(granule)형태의 99.9%의 금과 99.9%의 알루미늄을 78:22의 무게비를 위하여 각각 9.4203g과 2.6533g을 전자저울로 칭량하여 준비하였다. 이를 마그네시아 도가니에 넣고 미량의 붕소를 플럭스로 첨가하여 아세틸렌-산소토치를 이용하여 열을 가하여 용융시켜 반응이 일어날 수 있도록 하였으며 용융 후 이를 주철평판에 부어주어 응고시켜 1cm×1cm×3cm크기의 괴상의 합금을 얻어 XRD를 이용하여 AuAl₂의 성분을 확인하였다.

두께 550μm, 직경 4"인 glass를 준비하여 에틸알코올을 이용하여 크리닝을 한 후 진공열증착기(무한진공 MHS-1800)에 장착하여 용융시켜 얻은 합금을 소오스로 이용하여 100nm두께로 증착하였으며 두께를 증착기에 내장되어 있는 퀴츠오실레이터 센서를 이용하여 확인하였다.

2. 1 물성측정방법

완성된 시편의 색상의 육안관찰을 위하여 디지털카메라(Cannon EOS 400D)를 이용하여 촬영, 관찰하였다. 촬영시에 기판에 증착된 물질의 반사도가 커서 백색의 A₄용지를 기판에 반사시켜 그 색을 관찰하였다. 육안 관찰을 통하여 기판의 색상과 반사도를 통하여 기판의 표면조도를 판단하였다.

시료 표면의 색 분석은 UV-VIS-NIR(SIMADZU UV-3150) 장비를 사용하여 색차계 모드로 실시하였다. 가시광선 영역대의 빛(380~780nm)을 2nm간격으로 시편에 조사하여 각 파장의 반사도를 측정하여 각 파장별 반사되는 빛의 세기를 측정하여 그 빛의 세기를 이용하여 국제표준 컬러기구CIE(Commission Internationale d' Eclairage)에서 정한 Lab로 나타내었다. Lab컬러는 L; 명도, a; red/green의 보색, b; yellow/blue 의 보색으로 색을 나타내는 좌표이다.¹¹⁾

퍼플골드층의 면저항 분석을 위해서 Surface and Electro-optics 사의 4점면저항측정기 (SEO300)를 이용하여 4개의 탐침을 가압 접촉시키고, 바깥쪽의 탐침을 통하여 전류 I(A)를 흐르게 하여 가운데 2개의 탐침 사이의 전위차 (V)를 측정하였다. 이를 아래의 식 (1)에 대입하여 기관의 면저항을 Ω/\square 로 측정하였다.^{12,13)}

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \frac{V}{I} = 4.532t \frac{V}{I} \quad (1)$$

측정의 균일성을 위해 기관의 다섯 지점(top, bottom, right, left, center)을 선택하여 측정한 평균값을 내었다.

시편들의 미세구조를 관찰하기 위하여 광학현미경 (bimeince, wm0003b20a)을 이용하여 시료의 표면에 백색광을 조사하여 표면의 이미지를 관찰하였다. 관찰시에는 45배로 관찰하였으며 확인된 이미지를 현미경용 디지털카메라(DCM300)을 이용하여 기록하였다.

고배율의 미세구조와 퍼플골드 박막의 수직단면의 이미지를 확인하기 위하여 FESEM (Hitachi, S-4300)을 이용하였다. 수직단면의 이미지를 관찰하기 위하여 웨이퍼형의

시료를 수직 절단하여 수직으로 세워 레진수지를 이용하여 마운팅하고 폴리싱한 후 백금을 150Å 증착하여 준비하였다. 이를 1×10^{-4} Pa의 진공에서 11kV의 전압을 인가하여 30,000배와 50,000배에서 수직단면과 표면의 이미지를 확인하였다.

퍼플골드층의 각각 성분의 상을 알아보기 위하여 XRD(Bruker)를 이용하여 X-ray 회절패턴분석을 하여 2θ -Intensity 의 그래프로 나타내어 회절이 일어나는 각도로 결합구조를 판단하였다. X-ray source는 니켈 필터를 통과시켜 얻은 CuK α 의 $\lambda=1.5406$ Å이었고, 이 때 필라멘트 전류는 30mA, 가속전압은 30 kV로 고정하였다. θ 를 20°~80° 범위에서 시편의 상을 분석하였으며, 얻어진 회절피크로 JCPDS카드를 이용하여 상을 확인하였다. 동일한 방법으로 공정 I 과 공정 II 및 열증착시에 사용된 AuAl₂ 벌크시료도 분석하였다.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 3(a)는 Al을 증착 후 Au를 증착하여 800°C-40sec 조건으로 진공열처리를 한 공정 I 에 의한 시편의 디지털사진 이미지이다. 전체적으로 붉은빛을 나타내어 AuAl₂의 고유의 빛인 적자색이 나타나지 않아 AuAl₂의 형성이 잘 되지 않았음을 의미하였고, 빛의 반사가 잘 되지 않아 좋지 않은 표면광택을 나타내었다.

(b)는 벌크형태의 AuAl₂ 소오스를 이용하여 유리기관위에 진공열증착법을 이용하여 증착한 공정 II 에 의한 시편의 이미지이다. 기관 전체에 균일한 적자색(보라색)을 띠는 것을 관찰 할 수 있었고 우수한 표면광택을 보이는 특징이 있었다.

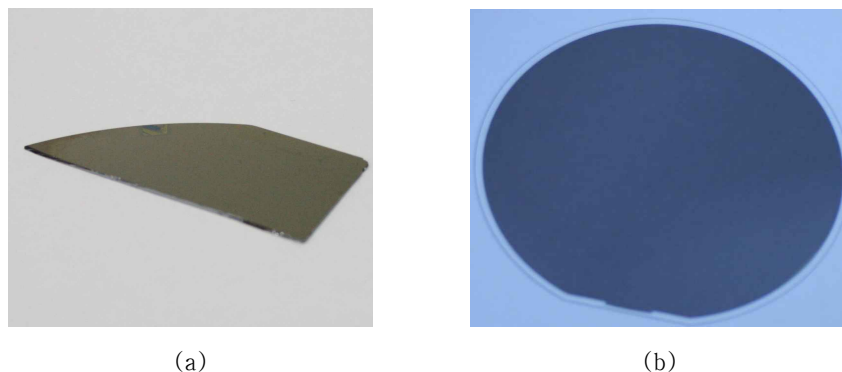


Fig. 3. Macrography result through (a) process I and (b) process II.

Table 1. Color analysis of bulk & thin film specimen

	L*	a*	b*
process I	84.92	-4.11	38.36
process II	97.98	-27.87	-22.33
bulk source	85.95	-8.95	-23.16

Table 2. Surface resistance of two process specimen & bulk source

(단위; Ω/□)					
	top	left	bottom	right	평균
process I	x	x	x	x	x
process II	1.150	1.209	1.215	1.351	1.23
bulk source	0.865	0.867	0.868	0.869	0.87

Table 1에는 공정 I 과 공정 II 에 의한 시편과 벌크형 소오스의 UV-VIS-NIR 측정기로 진행한 색차분석 결과를 나타내었다. 공정 I 과 II 에 의한 시편을 비교하여 보았을 때 공정 II 의 경우 높은 명도값을 가지고 있어 더 밝은 빛을 띠고 있음을 알 수 있었으며 공정 I 에 의한 시편의 경우 양수의 a*값을 가져 붉은빛을 띠고 있으며 b*값이 음수로 작아서 푸른빛을 거의 띠지 않음을 확인할 수 있었다. 반면 공정 II 의 경우는 음수의 a*값을 가져 녹색의 빛을 띠고 있었으며 음의 b*값에 의해 선명한 푸른빛을 띠는 것을 확인하였다. 벌크형 소오스의 경우 공정 II 의 경우와 비슷한 b*값을 가져 동일한 푸른빛을 띠고 있으나 a*값에 의해 붉은 빛을 띠는 것을 확인하였다.

각 시편을 식(2)로 정의되는 색차(color difference)로 계산해서 공정 I 과 공정 II 는 색차가 66.47이고 공정 II 와 벌크형 소오스는 19.05로 전자에 비해 색차가 현저하게 작아서 같은 계열의 색을 가짐을 확인하였다.¹⁴⁾

따라서 벌크형 소오스와 공정 II 의 색상은 유사한 동일 계열의 색이고 공정 I 과 공정 II 에 의한 색상은 색차의 범위가 큰 것을 정량적으로 확인하였다.

$$\text{color difference} = \sqrt{(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2} \quad (2)$$

Table 2는 두가지 공정에 의한 시편과 벌크 소오스의 면저항 측정 결과이다. 공정 I 에 의한 시편은 저항이 높은 부도체로서 저항값이 측정되지 않았다. 이 이유는 후에 보일 미세구조 분석에 근거하여 Au₂Al층의 응집이 일어나 하부의 SiO₂층에 의해 절연되어 측정된 결과라고 판단된다.

공정 II 의 경우 1.23Ω/□의 저항값을 나타내는 것을 보아 공정 I 의 경우와 비교하였을 때 서로 다른 물질 이거나 응집현상이 없음을 간접적으로 확인할 수 있었다. 특히 공정 II 와 벌크 소오스를 비교하여 보았을 때 서로 비슷한 값

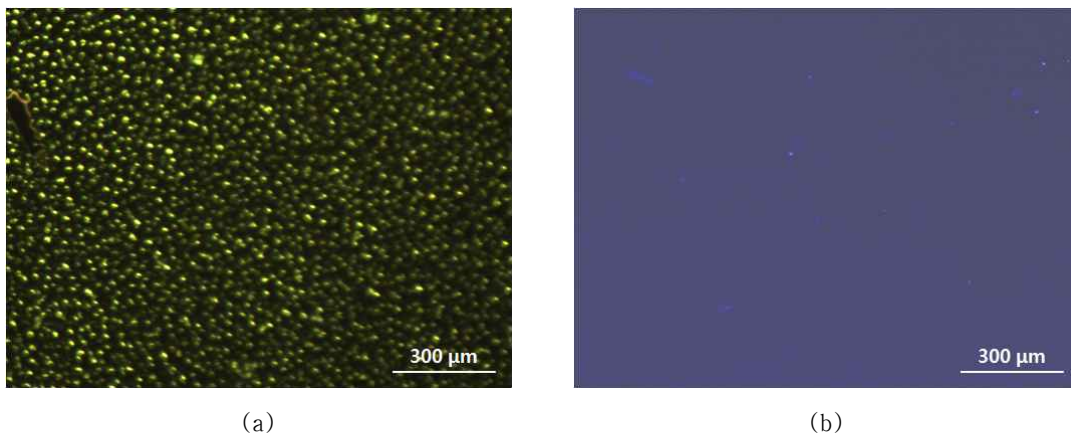


Fig. 4. Optical microscopy analysis of surface through (a) process I and (b) process II.

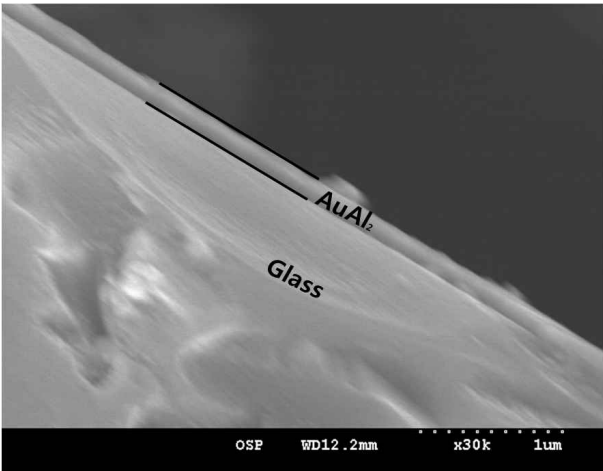


Fig. 5. The FESEM image through process II of vertical section

의 면저항을 보였으며 벌크의 경우보다 공정 II에 의한 시편이 저항이 높은 것은 증착된 합금의 두께가 얇기 때문으로 판단되었다.

Fig. 4는 공정 I 과 공정 II에 의한 시편의 표면을 광학 현미경을 이용한 45배 확대이미지이다. (a)는 공정 I 에 의한 이미지로 표면의 전면에 직경30 μ m의 둥근 응집상이 형성된 것을 관찰 할 수 있었으며 응집상의 생성에 의하여 표면저항이 측정되지 않는 것으로 판단되었다.

(b)는 공정 II에 의한 시편의 이미지로 응집이 없는 균일한 표면을 가지고 있음을 확인하였다.

Fig. 5는 공정 II에 의한 시편을 FESEM을 이용하여 수직단면부를 30,000배에서 관찰한 이미지로 100nm의 증착층을 이미지로 확인할 수 있었으며 증착층이 매우 균일하

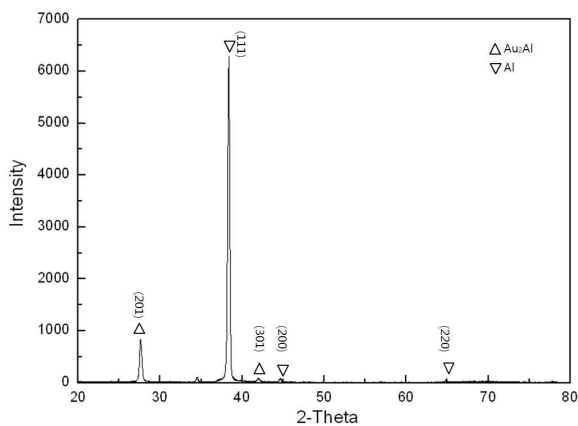
고 치밀한 구조를 가지고 형성되어 있음을 확인하였다. 따라서 원래 목표한 100nm의 증착층이 균일한 두께로 형성됨을 확인하였다.

Fig. 6(a)는 공정 I 에 의한 시편의 XRD분석결과이다. Al의 (111)방향 피크가 가장 강하게 나타나고 있어 반응이 일어나지 않은 알루미늄상이 다량 남아있음을 판단할 수 있었고, Au₂Al의 피크가 나타나는 것으로 Au₂Al상이 형성되었음을 알 수 있었다. 또한 적자색이 나타나는 AuAl₂는 생성되지 않았음을 알 수 있었다.

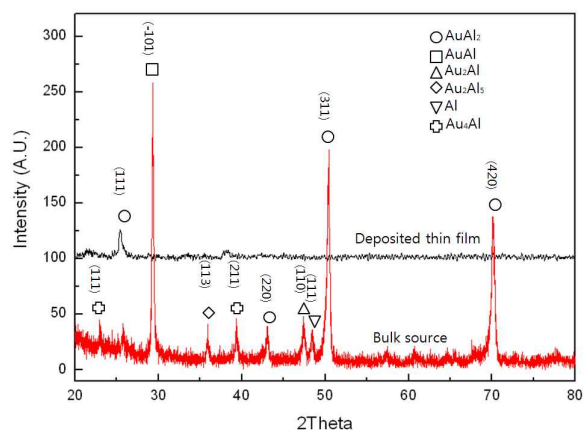
(b)는 벌크소오스와 공정 II에 의한 시편의 XRD분석결과로 벌크형 소오스의 경우 AuAl상과 AuAl₂상이 주된 상을 이루고 있음을 확인할 수 있었다. 이외에도 Al, Au₂Al, Au₂Al₅, Au₄Al 상도 존재하고 있음을 확인하였다. 따라서 공정 II의 경우 AuAl₂의 피크 이외의 별다른 상을 확인할 수 없어 공정 I 에 비해 공정 II로 증착을 실시하였을 경우 원하는 AuAl₂상을 용이하게 얻을 수 있음을 확인하였다.

IV. 결 론

의장용 박막코팅재료의 활용을 위해서 각각 열증착후 열처리로 AuAl₂를 얻는 공정 I 과 AuAl₂ 소오스로부터 열증착한 공정 II로 AuAl₂ 박막을 생성하는 실험을 진행하였다. 공정 I 은 열처리과정 중 과도한 응집현상이 일어났으며 AuAl₂가 생성되지 않았다. 반면 공정 II에 의해서는 100nm의 AuAl₂가 균일하게 증착되어 벌크시편과 비슷한



(a)



(b)

Fig. 6. X-ray diffraction analysis result through (a) process I and (b) process II

정도의 면저항과 적자색의 광학적 특성을 보임을 확인하였다. 따라서 의장용 AuAl₂ 적자색 코팅을 위해서는 AuAl₂로 직접 열증착하는 공정이 적합함을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 2008년 서울시 산학연 협력사업 중 서울형 미래도시산업 육성 지원사업으로 신소재과 디지털디자인 기반의 서울라이트 주얼리개발 2단계 연구비에 의하여 수행되었음.

참고문헌

- [1] Elliptt Philofsky Solid-State Electronics, Pergamon Press Vol. **13**, Pp.1391-1399 (1970).
- [2] 민경화, 대한금속재료학회지, Vol. **21**, No.10, 1034 ~ 1036pages (1983).
- [3] Li-Shing Hsu, G. -Y. Guo, J. D. Denlinger, J. W. Allen, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Volume **62**, Issue 6, Pages 1047-1054 (2001).
- [4] J. A. Cunningham Solid-State Electronics, Volume **8**, Issue 9, Pages 735-738 (1965).
- [5] C. W. Horsting. 10th IEEE Annual Proceedings, Reliability Physics, p. 155 (1972)
- [6] R. J. Gelsing, K. Van Steensel Microelectronics and Reliability, Volume **8**, Issue 4, Pages 325-328 (1969).
- [7] Hongjun Ji, Mingyu Li, Chunqing Wang, Han Sur Bang, Hee Seon Bang, Materials Science and Engineering: A, Volume **447**, Issues 1-2, Pages 111-118 (2007).
- [8] G. K. C. CHEN, IEEE Trans. Parts Mater. Packaging, PMP3, No. **4**, p. 149 (1967).
- [9] S.U. Campisano, Chu-Te Chang, A.Lo Giudice, E. Rimini, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Volumes 209-210, Part **1**, Pages 139-145 (1983)
- [10] Huixin Jiang, Zhongli Li, Liang Hong, Zhaolin Liu, Bing Guo, Applied Surface Science, Volume 223, Issue **4**, Pages 279-285 (2004).
- [11] Suvendu Bhattacharya, V. Sivakumar, Devopriyo Chakraborty, Journal of Food Engineering, Volume 32, Issue **2**, Pages 125-131 (1997).
- [12] J. Lord, R. Larsson, Tribology International, Volume **41**, Issues 9-10, Pages 831-838 (2008).
- [13] Michael B. Heaney. The Measurement, Instrumentation and Sensors Handbook, chapter Electrical Conductivity and Resistivity. CRC Press, (1999)
- [14] Lukac, Rastislav, Plataniotis, Konstantinos N, ISBN : 084939774X (2007)
- [15] 이재희, 황도원, 한국진공학회지, v. **17**, no. 2, pp.165-169 (2008)
- [16] 정의창, 송규석, 차형기, 한국진공학회지, v. 13, no. 2, pp.59-64 (2004)

The Properties of Au-Al Alloy Thin Films with a Thermal Evaporator for Purple Gold

Junhwan Kim and Ohsung Song

Department of Material Science and Engineering, University of Seoul, Seoul 130-743

(Received August 19, 2008, Revised September 12, 2008, Accepted September 16, 2008)

Purple Gold is the alloy consisting of 78wt%Au-22wt%Al, and is expressed as a chemical formula, AuAl₂. Lately it is being used for the material of accessories or the decorative ornaments, being one of the colored golds having the peculiar purple color, like White Gold and Pink Gold. Purple Gold has the weak point in shaping through casting process due to the bad malleability and castability, being the intermetallic compound of Au and Al. Therefore, it is possible to produce the final product only by the cutting and the grinding process or to use it as a decorative coat with the thin film evaporation. This study implemented two kinds of thin film experiments. One is the case that heat treatment was made after Au and Al deposition evaporated separately with a weight ratio 78:22 on the 200nmSiO₂/Si substrate. The other is the case that the surface deposition was made through the vacuum evaporation, keeping the glass substrate temperature remain room temperature, using the bulk AuAl₂ as a source. The final film property was measured, focusing on the Purple Gold's color and thickness through the bare eye inspection, the microstructure analysis, the surface resistance analysis, the color difference analysis, and XRD analysis. Purple Gold was not formed, as the excessive surface agglomeration occurred, in case of being produced and treated thermally with 12.5nmAu/40nmAl/200nmSiO₂/Si structure. Our results suggest that of Purple Gold films, showing the same purple color as the bulk's, were successfully deposited with the direct thermal evaporation from the AuAl₂ bulk source.

Keywords : Purple gold, Colored gold, Thermal evaporation, Intermetallic compound

* [E-mail] b010d@uos.ac.kr